

# GaAs 基板上への ZnS 気相エピタキシャル成長と フォトルミネッセンス\*

杉 本 哲 郎\*\* 鈴 木 聰\*\*\* 飯 田 誠 之\*\*

## Photoluminescence Studies of ZnS Layers Grown by Vapor Phase Epitaxy on GaAs Substrates

Tetsuro SUGIMOTO, Satoru SUZUKI, Seishi IIDA

Epitaxial ZnS crystals have been prepared from ZnS: Cl powder source on (100) GaAs substrates using an open tube system under hydrogen flow. The growth was made at source temperature of 1000°C and at substrate temperature of 500 ~ 700°C with H<sub>2</sub> flow rate of 0.5 l/min. Reflection electron and X-ray diffraction studies showed that the grown layers seem to be single crystals with cubic structure. The room temperature photoluminescence was observed at peak wavelengths of 445, 488 nm (blue), 536 nm (green) and 600 nm (orange) for various samples. Room temperature resistivities of as-grown layers are 0.02~0.1 Ωcm. These values show a tendency to decrease with increasing substrate temperature. EPMA and SIMS analyses of the epitaxial layers revealed the existence of Cu and Ga impurities which seem to control mainly optical and electrical properties. The amount of detected Ga impurities increases with increasing substrate temperature. Ga impurities are considered to come from GaAs substrates, but the origin of the Cu contamination is uncertain at present.

### 1. はじめに

ZnS は室温で大きなバンドギャップ (3.7 eV) をもっているので可視全域にわたる発光素子材料として注目されている。しかも直接遷移形なので高出力の素子の可能性があり、特に青色発光ダイオードとして期待されている。現在、青色発光ダイオードは SiC<sup>1)</sup>, GaN<sup>2)</sup> で商品化されているが、SiC は *p-n* 接合により発光が得られているものの、作製温度が2500°Cと非常に高く、また間接遷移形なので高出力化は期待できない。GaN はサファイヤ基板上に気相ヘテロエピタキシャル成長させ MIS 構造をとっており、基板とのミスマッチとか、動作電圧が高いなどの問題点があり完全なものとは言い難い。ZnS についてはバルク結晶を中心に研究が進められており一部発光素子の報告<sup>3)4)</sup>もあるが、*p-n* 接合が作製できないことや表面、界面の問題が解明されていない、また再現性が悪いなどの問題点があり実用的な発光素子製作の段階には至っていない。バルク結晶は成長温度が高

く良質で大きな結晶が得にくいと、近年になって作製方法が簡単で大面積化が容易なうえに低温での成長が可能のため良質の結晶が得られる可能性のある MBE 法や気相および液相のエピタキシャル成長法が注目されはじめた。

現在までに GaAs<sup>5)</sup>, GaP<sup>6)</sup>, GaN<sup>7)</sup> 等を基板とした例が報告されており成長条件と結晶性などの関係が調べられているが、成長条件とフォトルミネッセンス (以下 PL とする) の関係や基板から成長層への auto-doping の問題、そして電気的特性などまだ十分に調べられていないと思われる。このような観点から、我々も装置的に手軽に作製することができる気相エピタキシャル法を用いて ZnS を成長させ、青色領域での発光素子への適応性も含め成長層の評価を行った。as-grown のエピタキシャル層から室温で青、緑および橙色の PL が観測され、かつ非常に低い抵抗率の値を得ることができたので以下に報告する。

### 2. 結晶成長

結晶成長は水素をキャリアガスとして開管気相輸送法で行った。図 1 に実験装置と炉 (自作) の温度分布を示

\*原稿受付 昭和58年4月25日

\*\*長岡技術科学大学 (長岡市上富岡町字長峰1803-1)

\*\*\*同、現在東京工業大学工学部付属工業高等学校 (東京都港区芝浦3-3-6)

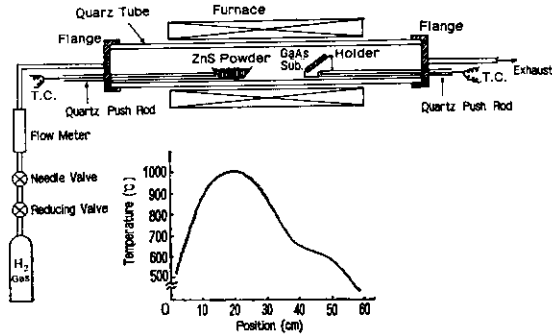
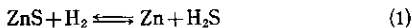


図1 エピタキシャル装置の概略と炉の温度分布

す。反応管 (1 m, 30mm φ), 原料を入れるポートと基板ホルダーは石英製で温度の検出は CA 熱電対で行った。原料は青色用蛍光体粉末の Cl 含有のものを用いた。基板は我々と同様な反応系で、結晶性や、基板と成長層のマッチングが良いという点から (100) GaAs が最適であるという報告<sup>9)</sup>があり、我々の場合もこれを用いた。成長条件も上記の文献の中で原料温度 1000~1100°C, 基板温度 500~700°C 水素流量 0.5~1.0 l/min のとき、基板に配向性よく立方晶が得られたと報告しているのでこの値を用いてエピタキシャル成長を試みた。

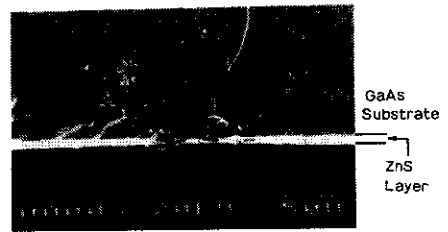
ZnS の系内での主反応は



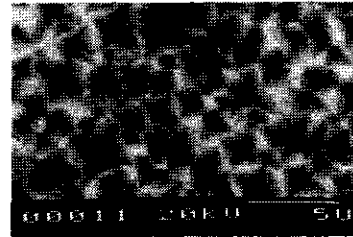
で表わされる。原料温度が 732°C 以上ならば、(1) 式の反応に従って原料は高温部から低温度へ輸送され結晶が成長すると考えられる。結晶成長は原料温度 1000°C, 水素流量 0.5 l/min 一定とし基板温度をパラメータにとって 500~700°C の範囲で行った。成長時間は約 4 時間で、成長後基板を 80°C/h の冷却速度で徐冷し特別な熱処理は行っていない。なお、基板温度は図 1 のプッシュロッドで基板の位置を左右に移動させることによって変化させた。基板は目的に応じて低抵抗 n 形 GaAs, Cr ドープの半絶縁性 GaAs を用いた。基板の大きさは約 1 cm<sup>2</sup> である。

成長に先だち反応管, 原料を入れるポート, 基板ホルダーを王水で洗浄し, 基板はトリクレン, アセントの順で超音波洗浄した後蒸留水で洗い流し, 表面のきずを除去するために H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 5 : 1 : 1 の割合の酸でエッチングし, 最後に酸化層を取り除くために沸騰した塩酸でエッチングし蒸留水で洗い流した。

以上のような条件のもとで得られた ZnS 成長層の厚さは, へき開面を光学顕微鏡で測定したところ, 2~5 μm で基板温度が高いほど膜厚が厚くなる傾向が見られた。



(a) へき開面



(b) 表面

図2 GaAs 基板上に堆積した ZnS 層のへき開面と表面の SEM 写真

EP-1 Tsou.=1000°C Tsub.=800°C

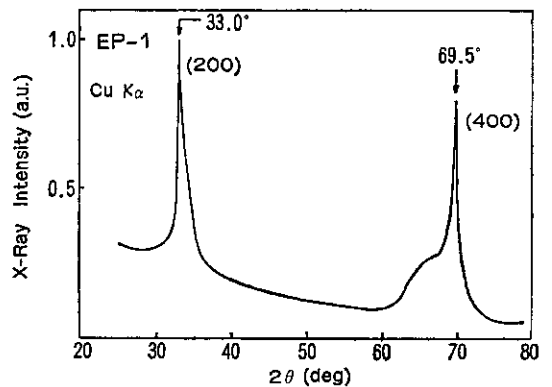


図3 ZnS 層の X 線回折パターン

### 3. 測定結果

#### 3.1 表面状態と結晶性

得られた ZnS 層の表面状態はやや平坦さに欠けるが, 基板温度の違いによる目に見えた変化は認められなかった。図 2 に ZnS 層のへき開面と表面の SEM (走査型電子顕微鏡, H 立製作所, S-700 F) 写真を示す。へき開面の写真より ZnS は GaAs 基板上にほぼ一様に堆積しており, これは基板の端まで一様であることを光学顕微鏡より確認している。また成長層には基板との熱膨張係数の不整合によるクラックは生じていない。同図(b)

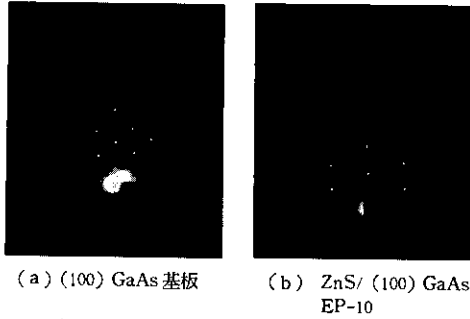


図4 GaAs 基板と ZnS 層の RHEED パターン

写真を見てわかるように表面にピラミッド形の hillock が現れ、これは ZnS が基板と同方向である  $\langle 100 \rangle$  方向に成長していることを反映しているものと思われる。

次に図3にX線回折（理学電機、RADⅢA）パターンを示す。図より  $33.0^\circ$  と  $69.5^\circ$  付近に鋭いピークが見られ、これらのピークは (200) 面と (400) 面からの回折線によるものと考えられ、基板と同方向である  $\langle 100 \rangle$  方向に立方晶 ZnS が配向性良く成長していることを示している。

図4にGaAs基板とZnS成長層のRHEED（反射形電子線回折、日本電子、JET 200CT）パターンを示す。GaAs基板と成長層は同様なパターンを示し、スポットが小さいことからX線回折と同様成長層は単結晶であり基板と同方向に成長していることがわかる。

### 3.2 フォトルミネッセンス

成長層のPLの測定は、励起光に超高圧水銀ランプの365nmの輝線を用いて、前回鈴木等が報告した方法<sup>10)</sup>と同様な測定法で行った。ただし光電子増倍管の出力はロックインアンプ（NF回路、MODEL LI-574 A）で増幅し、レコーダで記録した。

サンプルによって室温で青色、緑色および橙色の発光が観測されたので、その代表的なPLスペクトルを示す。PLスペクトルをサンプル間で分類すると二つのグループに大別することができる。図5に一つめのグループのPLスペクトルを示す。実線が室温、破線が77Kで測定したものである。このグループのPLスペクトルは室温で、445nm（青）と535nm（緑）付近にピークをもつ。サンプルによっては同図（b）のように室温で536nmのみにピークが現われるものもある。これらの二つのピークは両方とも77Kまで冷却すると短波長側にシフトし半値幅は減少する。また535nmのピークは励起強度を弱くすると長波長側にシフトするが、445nmのピークは測定範囲内（100%～3%）では励起強度依存性は見られなかった。

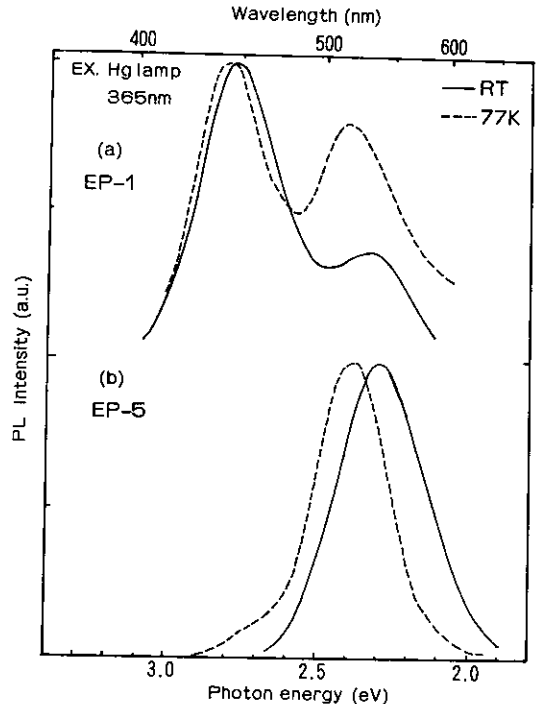


図5 グループⅠのPLスペクトル

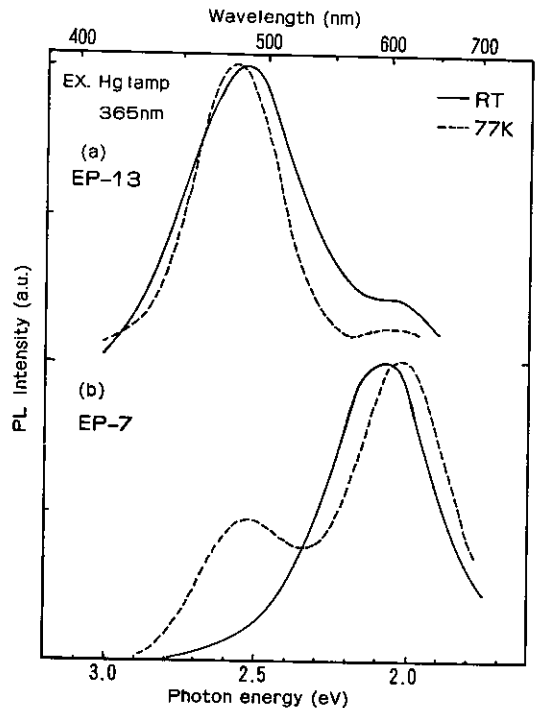


図6 グループⅡのPLスペクトル

表1 PL のピークと半値幅

グループ	サンプル	室 温		77 K	
		ピーク (nm)	半値幅 (eV)	ピーク (nm)	半値幅 (eV)
I	EP-1	445	0.32	441	0.3以下
	EP-5	536	0.35	521	0.29
II	EP-13	488	0.45	480	0.35
	EP-7	600	0.41	613	0.37
原 料	ZnS:Cl	462	0.44	—	—

\*注: 一以下というのはピークが2つあり, 半値幅の読みとりができなかったため。

次に図6に二つめのグループとして室温で488nm(淡青色)と600nm(橙色)付近にピークをもつPLスペクトルを示す。この場合もサンプルによって同図(b)のように, 室温では600nmの発光が支配的なものもあるが77Kで測定すると490nmと思われる発光も現われる傾向がある。これらの二つのPLスペクトルにおいて490nmのピークは77Kまで冷却すると短波長側にシフトし, 半値幅は図6(a)から明らかなように著しく減少するが, 600nmのピークは少し移動する(図6(b))程度である。

図7に原料であるZnS:Cl蛍光体粉末の室温で測定したPLスペクトルを示す。このスペクトルと成長層のスペクトルを比較するとピークが異なっており, 成長層は原料と異なる発光機構を持っていることがわかる。

以上のサンプルと原料のPLスペクトルのピークと半値幅の一覧表を表1に示す。

### 3.3 不純物の分析

上記のように原料と成長層の発光機構が異なるとい

うことは, 原料に含有している不純物(Cl)とは異なったものが成長層に混入していると考えられ, その不純物を同定するためにEPMA(Electron Probe Micro Analysis 日本電子, JXA-733)のエネルギー分散形測定とSIMS(Secondary Ion Mass Spectrometer, 日立製作所, IMA-S)で定性的な分析を行った。EPMAより検出された元素は構成元素であるZn, Sおよび不純物Gaのみで他の元素は分析装置の検出限界以下であって同定できなかった。電子線の加速電圧を一定(15KV)とし, 成長時の基板温度が異なるサンプルを分析した結果, ZnとSの特性X線のカウント数は基板温度に依存せずどのサンプルでも一定であったが, Gaの場合は基板温度が高いほど大きな値を示した。

一方, SIMSから検出された不純物はGaの他にCu, C, O, N, Si, Fe, In, AsなどがあるがGaとCu以外の信号はGaやCuの信号と比較すると非常に小さかった。Cuの検出記号はサンプル間で多少の差は見られたが基板温度との対応は認められなかった。この分析装置では成長層中に存在する不純物の量は標準サンプルがなく定量ができない。従ってサンプル間で発光ピーク波長が異なる原因と考えられる不純物の量は相対的な比しかわからないが, その傾向を見出すことができたので, それらの関係を相対値にして表2に示す。まず, グループIの445nmにピークを持つ発光が支配的なサンプル(EP-1)では, Cu, Gaとも絶対的な検出量は一番少ないがCu/Gaの値は一番大きい。一方536nmのみにピークを持つサンプル(EP-5)ではGaが非常に多く検出され, Cuについては一番検出量が多いがCu/Gaの値は445nmにピークをもつサンプルよりかなり小さい。次にグループIIのサンプルでは両方の区別はつかないがGaは536nmのみにピークをもつサンプルと同様に非常に多く検出されたが, Cuの量はグループIのEP-1とEP-5の間でCu/Gaの値は一番小さい。

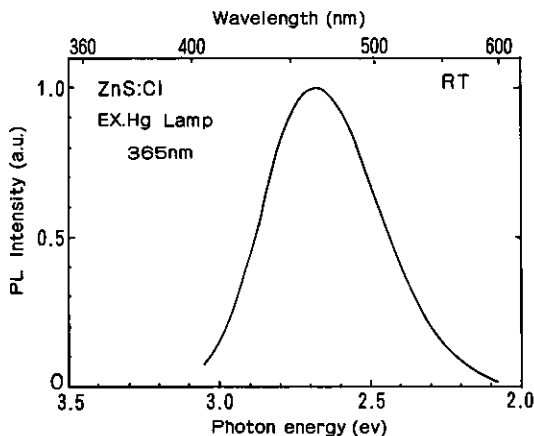


図7 原料に用いたZnS蛍光体粉末のPLスペクトル

表2 SIMS より検出された不純物 Cu, Ga のサンプル間での相対値

グループ	サンプル	Cu	Ga	Cu/Ga
I	EP-1	17	10	1.7
	EP-5	85	1,700以上*	0.08以下
II	EP-7	22	5,000以上*	0.005以下
	EP-13	25	3,000以下*	0.008以下

\*注: 一以上というのは Ga の検出信号が振り切れたため, SIMS では名元素の検出感度が異なるため, それぞれの値は S (イオン) の検出信号に対する相対値を示したもので, 不純物間での数値の差が不純物の量の差を示すものではない。

以上のような関係が光学的特性に影響を及ぼすと考えている。

### 3.4 電気的特性

成長層の抵抗率, キャリア濃度, 移動度を van der Pauw 法<sup>11)</sup>により測定した。測定用のサンプルは, 成長層に影響がないように半絶縁性 GaAs 基板 (Cr ドープ, 抵抗率 $10^7 \Omega\text{cm}$ 以上, 厚さ約 $400 \mu\text{m}$ , 大きさ約 $1 \text{cm}^2$ ) 上に成長させたものを用いた。オーミック電極は成長層表面に In-Zn 合金 (Zn: 3 at. %) を圧着し,  $\text{N}_2$  雰囲気中で $300^\circ\text{C}$ , 10分間熱処理することにより形成した。サンプルに流す電流は定電流源 (Metronix Model 691A) で供給し, 起電力は微小直流電圧計 (大倉電気 AM1001B 形) で測定した。供給電流が $0.1 \sim 100 \text{mA}$ の範囲でオーミックがとれていることを確認している。ホール起電力を測定する際の磁界 (磁束密度 $B = 11000$ ガウス) は電磁石 (日本高密度研究所, NPS 4N) によって発生させた。ホール係数の符号からキャリアは電子と考えられる。電流は ZnS 層のみに流れていると仮定して抵抗率  $\rho$  とキ

ャリア濃度  $n$  を算出すると,  $\rho = 0.02 \sim 0.1 \Omega\text{cm}$ ,  $n = 10^{16} \sim 5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  という値が得られた。また  $\rho$  と  $n$  の値から求めた移動度  $\mu$  の値は  $53 \sim 68 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  となった。成長時の基板温度と抵抗率およびキャリア濃度の関係を図8に示す。基板温度が高いほど抵抗率が小さくなり, キャリア濃度は大きくなることからわかる。

## 4. 検 討

### 4.1 結 晶 性

ZnS 成長層の SEM 写真より表面は  $2 \sim 3 \mu\text{m}$  の周期で濃淡の模様が現れ, やや平坦さに欠けていると思われるが基板全体にわたってほぼ一様に堆積している。そして X 線回折および電子線回折のパターンより推察すると, 成長層は基板と同方向の  $\langle 100 \rangle$  方向に配向性良く立方晶が成長していると思われ, また電子線回折パターンのスポット径が小さいことから単結晶である可能性が高い。

ZnS と GaAs の格子定数のミスマッチは約 4%, 熱膨張係数の差は約 3% あるが冷却してもクラックは観測されていない。格子定数の不整合によって界面で生じる格子のひずみ等による影響も電子線回折パターンのスポット径が小さいことから,  $2 \sim 5 \mu\text{m}$  の厚さの成長層を堆積させることによって通減されていることを示していると考えられ良好なものが得られたとすることができる。

以上のことより我々の GaAs 基板上に成長させた膜において, 表面はやや平坦さに欠けるが結晶性については良質であると思われる結果が得られた。

次に成長層中に混入した不純物について考える。EPMA, SIMS より Cu と Ga が多量に検出された。本研究と同様な構成をもつ反応系において, GaAs 基板上の  $\text{ZnSe}^{12)13)}$  あるいは GaP 基板上の  $\text{ZnS}^{14)}$  で Ga が検出されており, いずれも Ga は基板からの auto-doping であろうと考えられている。これらの報告から推察すると, 我々の GaAs 基板上に成長させた ZnS 層中に混入した Ga も基板からの auto-doping と考えられる。また, Ga

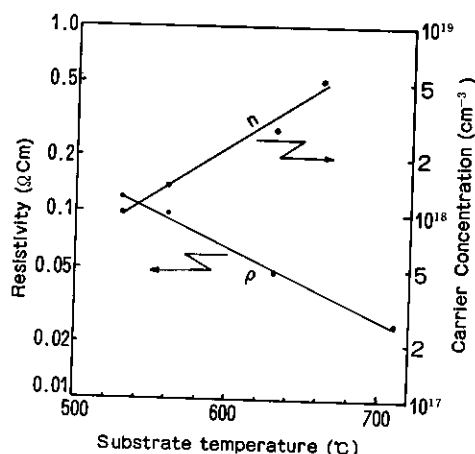


図8 基板温度と成長層の抵抗率  $\rho$ , キャリア濃度  $n$  の関係

は基板温度が高いほど多く検出されており, 上記のように考えると, 基板温度が高いほど多量の Ga が拡散することになり分析の結果と矛盾しない。ZnS 層に混入した Ga は Zn を置換すればドナーとして働き電氣的, 光学的特性に寄与すると考えられる。一方 Cu については, 原料には Cl 含有の ZnS 蛍光体粉末しか使用していないので Cu が混入しているとは考えられなく, 現在のところ混入経路は, はっきりとはつかめていないが, 水素ポンプの減圧バルブや, 反応管と水素ガスを導入するパイプとを接続するフランジ材料に黄銅を使っており, これから混入している可能性がある。

#### 4.2 フォトルミネッセンス

我々の ZnS エピタキシャル 成長は同一の成長装置を用いて, 何らかの成長条件の相違により室温で青色, 緑色および橙色の発光が観測されているので, 今後可視全域にわたる発光素子の開発研究を進めていくうえで非常に有用な結果が得られたと思われる。しかしこれらの PL スペクトルは原料のものとは異なっており, 原料に含まれる不純物以外の不純物が発光に寄与していると思われる。現段階ではそれぞれの発光を示すサンプルを成長させるための条件は明らかになっていないが, 発光と成長条件の関係を把握し発光色を自由に制御できるようになれば我々の ZnS エピタキシャル 成長はさらに目的に一步近づくとと思われる。

ZnS の PL の研究は現在までにバルク結晶や蛍光体粉末でかなりくわしくなされている<sup>(14)(15)</sup>が, エピタキシャル成長させた ZnS では成長条件と結晶性などの報告<sup>(5)</sup>がほとんどで PL に関しては少しの例<sup>(16)</sup>しか報告されてない。従って我々の場合も母体に混入した不純物が原因で発光が異なると考え, バルク結晶や蛍光体粉末での発光機構の報告をもとに我々のエピタキシャル成長層に検討を加えることにする。

文献<sup>(17)</sup>によれば, ZnS 蛍光体において母体に添加された Cu, Ag, Au といった Ib 族元素はそれ自身で発光中心を形成し, 活性剤 (Activator) として作用する。それに対し Al, Ga, In といった III a 族元素や Cl, I といった VII a 族元素はそれ自身では発光中心は作らないが, 活性剤があるとそれと協同して強い発光帯を生じ, いわゆる付加活性剤 (Coactivator) として作用する。また付加活性剤のみ, あるいは活性剤の濃度が非常に低い時でも母体結晶に潜在的に存在する格子欠陥 (Zn 空孔) を介して電子-正孔が再結合することによって考えられている SA (Self-Activated) 発光が観測されている。ZnS 蛍光体において活性剤の濃度と付加活性剤の濃度の割合による発光の関係<sup>(18)</sup>を図 9 に示す。それぞれ濃度の割合

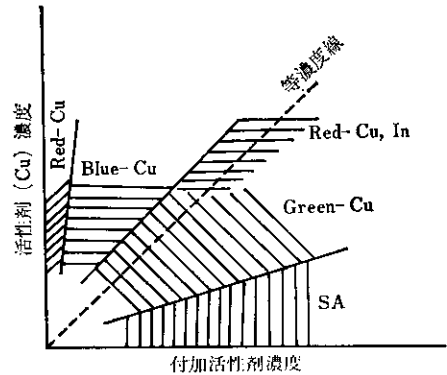


図9 ZnS 蛍光体の発光帯と活性剤 (Cu) および付加活性剤濃度の関係。(文献18より引用)

によって R-Cu (Red Cu), B-Cu (Blue Cu), R-Cu, In (Red Cu, In), G-Cu (Green Cu), SA 発光が観測されている。

我々の作成した膜から検出された不純物は Cu と Ga が主であり, 原料に含まれている不純物と成長層の PL スペクトルとの間に対応がとれなかったため, 活性剤を Cu, 付加活性剤を Ga と考えて以下発光について議論する。

まず, グループ I において図 5 (a) の室温で 445nm にピークをもち, 半値幅 0.32 eV の発光について考える。従来の報告でこの発光に近いものに室温で 447nm にピークをもち, 半値幅 0.32 eV の B-Cu の発光がある。これは 77K ではピークは短波長側にシフトし, 半値幅は狭くなっており, 我々の結果と同様な傾向を示している。B-Cu は活性剤が Cu, 付加活性剤が I として報告されているが Ga も I と同様付加活性剤の一つであり, 我々の場合ピーク波長が異なるのはこのためで, 現在のところ 445nm にピークをもつ発光は, Ga を付加活性剤とした B-Cu だと考えている。

次に同図 (b) の室温で 536nm にピークをもつ発光は 77K ではピークが短波長側にシフトし, 半値幅は狭くなっている。またこのピークは励起強度を弱くすると長波長側へのシフトが観測されている。これらの特性は従来報告されている G-Cu の発光と同じである。以上二つの発光を分析の結果 (表 2) と対照すると Cu/Ga の値が大きい時に B-Cu が生じ, その値が小さい時に G-Cu が生じている。このことは図 9 と矛盾なく, 我々の推察には妥当性があると思われる。

次にグループ II の図 6 (a) について考える。これは室温で 488nm にピークをもっており, 半値幅は 0.45 eV である。この発光は, 従来付加活性剤として Cl を添加した ZnS 蛍光体で報告されているピーク 456nm, 半値幅

0.45 eV をもつ SA 発光<sup>(4)(19)</sup>とピーク波長が異なるだけで、スペクトルの形状は良く似ているので SA 発光だと考えている。Cl の他に Al を付加活性剤として 470nm にピークをもつ SA 発光<sup>(20)</sup>が報告されている。Cl と Al の発光ピークが異なるのは、Cl は Zn 空孔に近接した S と置換し、Al は Zn 空孔より離れて Zn と置換するため  $(V_{Zn}-Cl)^-$  の方が  $(V_{Zn}-Al)^-$  より価電子帯に近いところにレベルを作るからであると考えられている<sup>(19)</sup>。我々の 488nm にピークをもつサンプルでは Cu の検出量が少なく、Ga が非常に多く検出されていることから、上記の Al の代わりに Ga を付加活性剤とした SA 発光の可能性はある。これは図 8 と対照しても矛盾しない。しかし 77K で PL を測定するとピークは室温のスペクトルのピークより短波長側に位置しており Cl による SA 発光で報告されているふるまい<sup>(4)</sup>とは逆になっているという疑問点もある。

最後に図 6 (b) の室温で 600nm にピークをもち、半値幅 0.45 eV の橙色発光について考える。この付近にピークを持つ発光は室温で 600nm にピークをもつ鉄による発光<sup>(16)</sup>と 77K で 600nm にピークを持つ Ag と In による発光<sup>(15)</sup>があるが、我々の膜から検出された不純物との対応がとれないのでこれらとは異なると思われる。600nm に近いものに室温で 630nm にピークをもち、半値幅 0.55 eV の R-Cu, In<sup>(4)</sup>が報告されており、この発光の特徴は、温度上昇に伴ってピークが高エネルギー側にシフトし、半値幅が増加する。我々の結果は半値幅が異なるが同様なふるまいを示している。この発光は上記の 488nm にピークをもつ発光と同時に観測されていることから不純物として Ga が発光に関与していると考えてもおかしくない。R-C, In の付加活性剤 In と Ga は同族なので 600nm にピークをもつ発光は付加活性剤を Ga とする発光の可能性はある。

以上検討して述べたようにすべての発光において、基板から auto-doping したと思われる Ga が発光に関係している可能性があり、エピタキシャル成長させる場合、基板材料が成長層中に拡散し、その特性に対して重要な役割を演じると思われる。

#### 4.3 電気的特性

抵抗率は as-grown の状態で 0.02~0.1  $\Omega\text{cm}$  と非常に低い値を示し、融液成長法で作成した as-grown バルク結晶の  $10^{10}\sim 10^{12}\Omega\text{cm}$ <sup>(21)(22)</sup> と比較すると 10 ケタ以上低い。同じ II-VI 族化合物導体の ZnSe で MO-CVD 法を使って as-grown で 0.05  $\Omega\text{cm}$  の抵抗率を得たという報告<sup>(23)</sup>もあるが、我々の簡単な装置でこのような抵抗値を得たということは注目に値する。この原因としてまず考えら

れることは

(1) 成長層中に Ga が多量にドーブされ低抵抗化に寄与した。

その他に考えられることは

(2) 原料の Zn あるいは S が基板中にドーブされ、半絶縁性の GaAs 基板が低抵抗化してしまい、電流は主に基板を流れて成長層でなく基板の抵抗率を測定していた。

(3) 測定電流が成長層中でなく、基板との界面あるいは界面付近にできると思われる基板材料と原料との混晶層を通して流れていた。また、汚染物質付着による表面電流が流れていた。

(4) (1)~(3)の組合せ。

等があげられる。(2)の考察のところで述べた Cr ドープの半絶縁性 GaAs の熱変性の懸念は、720°C において表面の抵抗率の変化は 1 ケタ以内の報告例<sup>(24)</sup>があり、我々の実験温度範囲内では大幅な抵抗率の変化はないと考えられ、これによる影響はないと思われる。(3)の表面電流の問題に対して、我々は王水で ZnS 層の表面をエッチングした後、抵抗率を測定してみたが、全く変わらなかったもので表面電流による影響はないと思われる。またキャリア濃度  $10^{18}\sim 5\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$  の値に誤りがないとすれば、このような大きなキャリア濃度が低抵抗率の原因と考えられるので、今後他の方法でキャリア濃度を求めて確認する必要がある。

図 8 を見てわかるように基板温度が高くなるほど抵抗率が小さくなり、キャリア濃度が高くなっていることと、基板温度が高くなるほど成長層への Ga の混入量が多くなることを考え合わせると、(1)による原因が主である可能性がある。今後素子化を進めていくうえで大変有意義な結果が得られたことになるので Ga の量を定量しこれらのことを確認する必要がある。

抵抗率とキャリア濃度より求めた移動度の値 53~68  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$  は文献で報告されている値<sup>(25)</sup>、六方晶 ZnS 結晶で室温において 110~140  $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$  と比較すると桁違いでなく妥当性があるが、抵抗率とキャリア濃度には以上に述べた問題点の他に厚き方向と Ga の量の情報がなく、今後これらを合わせて再検討する必要がある。

#### 5. ま と め

ZnS 結晶を、キャリアガスとして  $\text{H}_2$ 、原料に ZnS:Cl 蛍光体粉末を用いて開管気相輸送法により (100) GaAs 基板上にエピタキシャル成長させた。原料温度 1000°C、基板温度 500~750°C で成長させた ZnS は基板と同じ面方位に配向性よく立方晶が成長しており単結晶であると思

われる。その室温での PL は何らかの作成条件の相違によって青色, 緑色および橙色を示し, 抵抗率は as-grown の状態で非常に低い値 ( $0.02 \sim 0.1 \Omega \text{cm}$ ) が得られた。

成長層に混入して光学的, 電気的特性に関与していると思われる不純物は, 主に Cu と Ga で, Cu の混入経路はよくつかめていないが, Ga は基板温度が高いほど多く検出される傾向があるので基板からの auto-doping であると考えている。そしてこの Ga が成長層の PL ばかりでなく抵抗, 移動度などの電気的特性をも規定しているように思われ, エピタキシャル成長させる場合, 基板材料が成長層へ拡散し, その特性に著しく影響するということに注意しなければならない。

現段階では成長条件と PL の関係がつかめてないが, 室温で青, 緑および橙色の PL が観測されたことは, 素子化が達成された場合これらの発光が得られる可能性があり, 抵抗率も非常に低いので低電圧動作の素子が期待できる。従って, 今後上記の条件を解明し任意の発光が得られる条件を確立すると共に, 得られた膜を利用してショットキー, あるいは MIS 形の発光素子試作への検討を加えていきたいと思う。

## 謝 辞

電子線回折装置および電子顕微鏡の利用に際しそれぞれ便宜をはかって下さった本学電気系金田重男教授および森戸望教授に感謝致します。また SIMS の分析にあたり有益な助言をいただいた本学分析センターの大野正明技官に感謝致します。X線回折測定は本学電気系大学院生下川房男さん(現, 電信電話公社)に行っていただきました。ここに謝意を表します。

## 参考文献

- 1) 日経エレクトロニクス270 (1981) 103.
- 2) 日経エレクトロニクス264 (1981) 82.
- 3) H. Katayama *et al.*: Appl. Phys. Lett. 27 (1975) 697.
- 4) C. Lawther and J. Woods: Phys. Stat. Sol. (a) 50 (1978) 491.
- 5) P. Lilley *et al.*: J. Mater. Sci. 10 (1975) 1317.
- 6) N. Matsuda and I. Akasaki: J. Cryst. Growth. 45 (1978) 192.
- 7) 岡島 正, 青木昌治: 第39回応用物理講演会予稿集 1978 秋 p. 219.
- 8) 松本 俊: 応用物理49 (1980) 43.
- 9) 鈴木 聰: 長岡技大修士論文 (1983) 34.
- 10) 鈴木 聰ほか: 長岡技大研究報告第4号 (1982) 41.
- 11) L. J. van der Pauw: Philips Res. Rep. 13 (1958) 1.
- 12) N. Mutsukura and Y. Machi: Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) 1123.
- 13) 篠原昭平ほか: 第39回応用物理講演会予稿集 1978 秋 p. 218.
- 14) S. Shionoya *et al.*: J. Phys. Soc. Japan 19 (1964) 1157.
- 15) E. F. Apple and F. E. Williams: J. Electrochem. Soc. 106 (1959) 224.
- 16) Amal K. Ghosh and R. R. Addiss Jr: J. Appl. Phys. 44 (1973) 4431.
- 17) 牧島象二ほか: けい光現象, p. 147, 共立出版, 1975.
- 18) W. van Gool: Philips Rec. Rep. Suppl. No. 3 (1961).
- 19) H. Samelson and A. Lempicki: Phys. Rev. 125 (1962) 901.
- 20) M. H. Aven and R. M. Potter: J. Electrochem. Soc. 105 (1958) 134.
- 21) H. Katayama *et al.*: Appl. Phys. Lett. 27 (1975) 697.
- 22) H. Kukimoto and S. Oda: J. Luminescence 12/13 (1976) 923.
- 23) W. Stutius: J. Appl. Phys. 53 (1982) 284.
- 24) 宇田川隆ほか: 第11回結晶成長国内会議 (1979).
- 25) D. Curie and J. S. Prener: *Physics and Chemistry of II-VI Compounds* (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1987) p. 596.